

AN: PAT 1987-101581
TI: Corrosion protection coating of iron, cobalt or nickel
super alloy using platinum or rhenium intermediate layer to act
as diffusion barrier
PN: **CH660200-A**
PD: 31.03.1987
AB: A base compound made of a superalloy or a high melting
metal is provided with a corrosion-protection layer of a
material containing an oxide producing element by using an
intermediate layer of Pt or Rh. The Pt layer is 5-100 um thick
and the Rh layer is 5-100 um thick. Pref. the base is a Ni-
based superalloy of compsn. by wt.% approx. 69 Ni; 15 Cr; 4W; Z
Mo; 4.5 Al; 2.5 Ti; 2 Ta; 0.05 C; 0.01 B; 0.15 Zr; 1.1 Y2O3.;
Esp. in gas turbine blades. Prevents inter diffusion and
building of brittle phases between body and corrosion-
protection layer thereby avoiding flaking of the corrosion
layer.
PA: (BROV) BBC BROWN BOVERI & CIE AG;
IN: NAZMY M; SINGER R;
FA: **CH660200-A** 31.03.1987;
CO: CH;
IC: C23C-028/02;
MC: M14-D01; M14-K;
DC: M13;
PR: CH0003454 16.07.1984; CH0345484 16.07.1984;
FP: 31.03.1987
UP: 06.04.1987

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 660 200 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 23 C 28/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 3454/84

㉔ Anmeldungsdatum: 16.07.1984

㉔ Patent erteilt: 31.03.1987

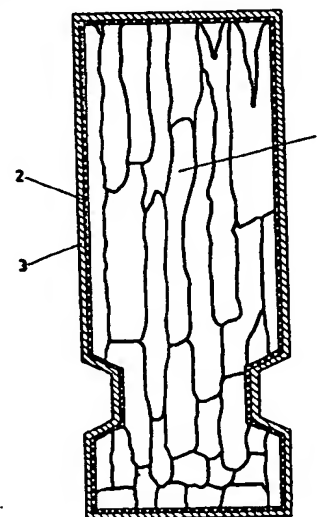
④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.1987

㉗ Inhaber:
BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie.,
Baden

㉗ Erfinder:
Nazmy, Mohamed Yousef, Dr., Gebenstorf
Singer, Robert, Dr., Untersiggenthal

⑤④ Verfahren zum Aufbringen einer Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht auf ein im Grundkörper aus einer Superlegierung oder einem hochschmelzenden Metall bestehendes Bauteil.

⑤⑦ Verfahren zum Aufbringen einer Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht (3) auf einen Grundkörper (1) aus einer Superlegierung oder einem hochschmelzenden Metall, indem ein Mittel zur Vermeidung der Interdiffusion zwischen ersterer und letzterem in Form einer als Diffusionssperre wirkenden Zwischenschicht (2) aus einem Platinmetall oder aus Rhenium verwendet wird. Höhere Bindungskräfte zwischen Schutzschicht (3) und Grundkörper (1), keine Bildung spröder Phasen, keine Verarmung an Elementen, kein Abblättern der Schutzschicht (3) im Betrieb!



BEST AVAILABLE COPY

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Aufbringen einer Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht (3) auf ein im Grundkörper (1) aus einer Superlegierung oder einem hochschmelzenden Metall bestehendes Bauteil, wobei besagte Schutzschicht (3) aus einem schutzoxydbildende Elemente enthaltenden Werkstoff besteht, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundkörper (1) zunächst mit einer zusammenhängenden, als Diffusionssperre für die schutzoxydbildenden Elemente dienenden Zwischenschicht (2) aus einem Platinmetall oder Rhenium versehen wird, auf welche die eigentliche Schutzschicht (3) aufgebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht (2) aus Platin besteht und eine Dicke von 5 bis 50 µm aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht aus Rhenium besteht und eine Dicke von 5 bis 100 µm aufweist.

4. Bauteil, hergestellt nach Anspruch 1, aus einer im Grundkörper (1) aus einer Superlegierung oder einem hochschmelzenden Metall und in der Hülle aus einer Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht (3) bestehenden Stoffverbund, wobei die Korrosionsschutzschicht (3) aus einem schutzoxydbildende Elemente enthaltenden Werkstoff besteht, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Grundkörper (1) und der Hülle eine Zwischenschicht (2) aus einem Platinmetall oder aus Rhenium in einer Dicke von 5 bis 100 µm als Diffusionssperre vorgesehen ist.

5. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundkörper (1) aus einer Nickelbasis-Superlegierung der nachfolgenden Zusammensetzung besteht:

Ni	≈ 69 Gew.-%
Cr	≈ 15 Gew.-%
W	= 4,0 Gew.-%
Mo	= 2,0 Gew.-%
Al	= 4,5 Gew.-%
Ti	= 2,5 Gew.-%
Ta	= 2,0 Gew.-%
C	= 0,05 Gew.-%
B	= 0,01 Gew.-%
Zr	= 0,15 Gew.-%
Y ₂ O ₃	= 1,1 Gew.-%

6. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht (3) eine Dicke von 0,1 bis 2 mm aufweist und aus einer Eisenbasislegierung der nachfolgenden Zusammensetzung besteht:

Fe	≈ 74 Gew.-%
Cr	= 20 Gew.-%
Al	= 4,5 Gew.-%
Ti	= 0,5 Gew.-%
Y ₂ O ₃	= 0,5 Gew.-%

7. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht (3) eine Dicke von 0,1 bis 2 mm aufweist und aus einer Kobaltbasislegierung der nachfolgenden Zusammensetzung besteht:

Co	≈ 56,8 Gew.-%
Cr	= 25 Gew.-%
Al	= 3 Gew.-%
Ta	= 5 Gew.-%
Ni	= 10 Gew.-%
Y	= 0,2 Gew.-%

8. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht (3) eine Dicke von 0,1 bis 2 mm aufweist und aus einer Nickelbasislegierung der nachfolgenden Zusammensetzung besteht:

Ni	≈ 66 Gew.-%
Cr	= 25 Gew.-%
Al	= 5 Gew.-%
Si	= 2,5 Gew.-%
Ta	= 1 Gew.-%
Y	= 0,5 Gew.-%

9. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht (2) aus Platin besteht und eine Dicke von 5 bis 50 µm aufweist.

10. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht (2) aus Rhenium besteht und eine Dicke von 5 bis 100 µm aufweist.

11. Bauteil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundkörper (1) die Form einer Gasturbinschaufel aufweist.

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zum Aufbringen einer Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht auf ein Bauteil nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 1 und von einem Bauteil aus einem Verbundwerkstoff nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 4.

Hochtemperatur-Korrosionsschutzschichten auf aus Superlegierungen bestehenden Bauteilen (z.B. Gasturbinschaufeln) sind seit längerer Zeit bekannt. Meistens handelt es sich dabei um mehr oder weniger zusammenhängende, aus einer oder mehreren Lagen bestehende und vom zu beschichtenden Grundmaterial unter Umständen in ihrer Zusammensetzung beträchtlich abweichende Deckschichten. Derartige Schichten, insbesondere solche des Systems Fe/Cr/Al/Y bzw. Co/Cr/Al/Y sind in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben worden. Vergleiche z.B.: A.M. Beltran and W.F. Schilling, «The diffusion-bonding of corrosion-resistant sheet claddings to IN-738», in Superalloys 1976, Seiten 425-434; A.M. Beltran and W.F. Schilling, «The development and evaluation of diffusion-bonded clad gas turbine buckets», in Superalloys 1980, Proceedings of the Fourth international symposium on superalloys, Seiten 413-422; American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073; C. Ducret, A. Davin, G. Marijnissen and R. Pichoir, Recent approaches to the development of corrosion resistant coatings, in high temperature alloys for gas turbines 1982, Seiten 53-85, Proceedings of a Conference held in Liège, Belgium, 4-6 October 1982, D. Reidel Publishing Company Dordrecht: Holland/Boston: U.S.A. London: England.

Hochtemperatur-Korrosionsschutzschichten sollen einerseits auf dem Grundkörper aus Superlegierung fest haften, andererseits nicht zu dessen chemisch-metallurgischer Veränderung im Betrieb führen. Schutzschichten unter anderem des Systems Fe/Cr/Al/Y neigen jedoch in bestimmten, im Betrieb durchlaufenen oder dauernd zu haltenden Temperaturbereichen zur Interdiffusion mit dem Material des Grundkörpers. Dabei werden spröde Phasen (z.B. intermetallische Verbindungen) gebildet, welche im Verlaufe der Betriebszeit zu einem vorzeitigen Abblättern und Abplatzen der Schutzschichten führen.

Es besteht daher ein grosses Bedürfnis, Schutzschichten zu verbessern und ihre Verankerung mit dem Grundkörper stabiler zu gestalten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Aufbringen einer Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht auf ein Bauteil sowie ein Bauteil aus einem entsprechenden Stoffverbund anzugeben, wobei eine Interdiffusion und Bildung von spröden Phasen sowie ein vorzeitiges Abplatzen der Schutzschicht vermieden wird. Ferner soll das

Verfahren ein Erzeugnis liefern, welches eine erhöhte Schutzwirkung insbesondere gegen Oxydation des Grundkörpers aufweist.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 und des Anspruchs 4 angegebenen Merkmale gelöst.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt:

Figur 1 einen Längsschnitt durch ein mit einer Schutzschicht versehenes Bauteil,

Figur 2 einen Querschnitt durch ein mit einer Schutzschicht versehenes Bauteil.

In Figur 1 ist der Längsschnitt durch ein Bauteil (Gasturbinenschaufel) dargestellt, das mit einer Schutzschicht versehen ist. 1 stellt den aus einer Nickelbasis-Superlegierung bestehenden Grundkörper dar, welcher im vorliegenden Fall grobkörnige Stengelkristalle aufweist. 2 ist eine als Diffusionssperre wirkende Zwischenschicht aus einem Platinmetall oder aus Rhenium. 3 stellt die Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht dar, welche aus mehreren Lagen bestehen kann. Im vorliegenden Fall kommt vorzugsweise eine dem System Me/Cr/Al/Y angehörende Legierung in Frage. Me = Fe, Co, Ni.

Figur 2 zeigt einen Querschnitt durch ein mit einer Schutzschicht versehenes Bauteil. Die Bezugszeichen entsprechen genau denjenigen der Figur 1.

Ausführungsbeispiel 1:

Siehe Figuren 1 und 2.

Aus einem pulvermetallurgisch gefertigten Schmiederohring, bestehend aus einer dispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierung der Markenbezeichnung MA 6000 (INCO), wurde zunächst ein Grundkörper 1 hergestellt, dessen Form annähernd derjenigen des Enderzeugnisses entsprach. Die Legierung hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

Ni	≈ 69 Gew.-%
Cr	= 15 Gew.-%
W	= 4,0 Gew.-%
Mo	= 2,0 Gew.-%
Al	= 4,5 Gew.-%
Ti	= 2,5 Gew.-%
Ta	= 2,0 Gew.-%
C	= 0,05 Gew.-%
B	= 0,01 Gew.-%
Zr	= 0,15 Gew.-%
Y ₂ O ₃	= 1,1 Gew.-%

Der Grundkörper 1 wies folgende Abmessungen auf:

Totale Länge	= 125 mm
Breite	= 70 mm
Maximale Dicke	= 13 mm

Der Grundkörper 1 wurde nun mit einer galvanisch aufgetragenen Zwischenschicht 2 aus Platin überzogen. Die Zwischenschicht 1 hatte eine durchschnittliche Dicke von 20 µm.

Aus einem grobkörnigen Blech von 1,5 mm Dicke, bestehend aus einer dispersionsgehärteten Eisenbasislegierung, wurde ein den Grundkörper 1 allseitig umhüllender Mantel angefertigt. Die Legierung mit der Markenbezeichnung MA 956 (INCO) hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

Fe	≈ 74 Gew.-%
Cr	= 20 Gew.-%
Al	= 4,5 Gew.-%
Ti	= 0,5 Gew.-%
Y ₂ O ₃	= 0,5 Gew.-%

Das Ganze wurde hierauf in eine Schmiedepresse mit

beheiztem Gesenk gegeben und einem isothermen Diffusions-Press-Fügeprozess bei einer Temperatur von 1000 °C unterworfen. Dabei wurden die folgenden Verformungsbildungen eingehalten:

Verformungsgrad	ε = 0,15
Verformungsgeschwindigkeit	$\dot{\epsilon} = 8 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$\dot{\epsilon} = \frac{d \left[\ln \frac{A_0}{A_f} \right]}{dt}$$

A₀ = Querschnittsfläche des Werkstücks vor der Umformung,

A_f = Querschnittsfläche des Werkstücks nach der Umformung,

ln = natürlicher Logarithmus,

t = Zeit in Sekunden.

Durch diesen Prozess wurde der Blechkörper zur vollständig fugen- und porenfreien Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht 3 verdichtet und fest mit dem Grundkörper 1 verbunden. Anschliessend wurde das Werkstück während 1 h einer Warmbehandlung bei einer Temperatur von 1265 °C unter Argon unterworfen. Dabei rekristallisierte der ursprünglich feinkörnige Grundkörper 1 zum in den Figuren angedeuteten Grobkorngefüge. Zum Schluss wurde das Werkstück noch einer weiteren Behandlung in Luft bei 1100 °C während 510 h unterworfen, um die Eignung der Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht 3 und der Zwischenschicht 2 zu prüfen. Die Verbindung erwies sich als völlig einwandfrei. Es konnte kein Abblättern oder Abplatzen der Schutzschicht 3 festgestellt werden.

Zur Kontrolle der Festigkeit wurden nach obigem Verfahren prismenförmige Proben aus je 2 Stücken Superlegierung und einem zwischengeschalteten Plättchen der Antikorrosionslegierung mit und ohne Platin-Zwischenschichten hergestellt. Die Proben wurden bei 950 °C einer Zugbeanspruchung unterworfen. Dabei erwies sich die Zugfestigkeit der Proben mit Platin-Zwischenschichten mit 115 bis 130 MPa als ungefähr doppelt so hoch wie diejenige der Proben ohne Platin-Zwischenschichten (etwa 60 MPa). Damit ist auch die Überlegenheit des nach dem neuen Verfahren hergestellten Erzeugnisses in festigkeitstechnischer Hinsicht im Betrieb erwiesen.

Ausführungsbeispiel 2:

Nach dem unter Beispiel 1 angegebenen Verfahren wurde eine aus einem Grundkörper 1 aus Superlegierung und einer Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht 3 bestehende Turbinenschaufel hergestellt. Auf den aus MA 6000 bestehenden Grundkörper 1 wurde eine Zwischenschicht 2 aus Ruthenium als Diffusionssperre galvanisch aufgebracht. Die Zwischenschicht hatte eine Dicke von 30 µm. Alle übrigen Zusammensetzungen der Werkstoffe und Verfahrensparameter entsprechen denjenigen von Beispiel 1. Die Grobkornglühung wurde jedoch während 2 h bei einer Temperatur von 1265 °C durchgeführt.

Die gemäss Beispiel 1 durchgeführten Vergleichsversuche führten zu Festigkeitsergebnissen in der gleichen Grössenordnung.

Ausführungsbeispiel 3:

Ähnlich Beispiel 1 wurde ein Grundkörper 1 aus einer Nickelbasis-Superlegierung (MA 6000) mit einer Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht 3 versehen. Als letztere wurde eine Kobaltbasislegierung der Markenbezeichnung S 57 folgender Zusammensetzung gewählt:

Co \approx 56,8 Gew.-%
 Cr \approx 25 Gew.-%
 Al \approx 3 Gew.-%
 Ta \approx 5 Gew.-%
 Ni \approx 10 Gew.-%
 Y \approx 0,2 Gew.-%

Der Grundkörper 1 wurde zunächst elektrolytisch mit einer 50 μ m dicken Zwischenschicht 2 aus Rhenium versehen. Daraufhin wurde eine Schutzschicht 3 von 0,5 mm Dicke durch Kathodenstrahlzerstäubung (Sputtern) auf das Werkstück aufgebracht und letzteres der üblichen Wärmebehandlung unterworfen.

Die Zugfestigkeit der analog Beispiel 1 angefertigten Proben betrug bei 950 °C Prüftemperatur 120 MPa für die Ausführung mit Rhenium-Zwischenschichten gegenüber 62 MPa für die Ausführung ohne Zwischenschichten.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Das Bauteil kann auch eine andere Form als diejenige einer Gasturbinenschaufel aufweisen. Das Verfahren lässt sich in vorteilhafter Weise auch auf Leitkanalteile und Teile von Brennern, Brennkammern und Wärmeaustauschern usw. anwenden. Als Grundkörper 1 wird prinzipiell irgendeine Hochtemperaturlegierung oder ein hochschmelzendes Metall verwendet. Auch ist die Hochtemperatur-Korrosions-

schutzschicht 3 nicht auf die in den Beispielen angeführten Zusammensetzungen beschränkt. Prinzipiell können alle gängigen, schutzoxydbildende Elemente enthaltenden Werkstoffe verwendet werden, wobei das Verfahren des Aufbringens auf den zuvor mit einer Zwischenschicht 2 versehenen Grundkörper 1 beliebig sein kann. Die Schutzschicht 3 weist vorzugsweise eine Dicke von 0,1 bis 2 mm auf. Als Werkstoffe für die Zwischenschicht 2 eignen sich Platinmetalle und Rhenium in Dicken von 5 bis 100 μ m. Vorzugsweise wird Platin in einer Dicke von 5 bis 50 μ m bzw. Rhenium in einer solchen von 5 bis 100 μ m verwendet. Ausserdem kann auch Rhodium als Diffusionssperre Verwendung finden. Als Hochtemperatur-Korrosionsschutzschicht 3 kann auch eine Nickelbasislegierung mit \approx Gew.-% Ni, 25 Gew.-% Cr, 5 Gew.-% Al, 2,5 Gew.-% Si, 1 Gew.-% Ta und 0,5 Gew.-% Y verwendet werden.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass die im Betrieb gefürchtete Interdiffusion von Elementen zwischen Grundkörper 1 und Schutzschicht 3 weitgehend unterdrückt wird. Dadurch ist eine grösstmögliche Freiheit in der Materialwahl sowohl des ersteren wie des letzteren gewährleistet, ohne dass die Gefahr der Bildung unerwünschter Phasen oder der Verarmung von Elementen in der einen oder anderen Werkstückzone in Kauf genommen werden muss.

FIG.1

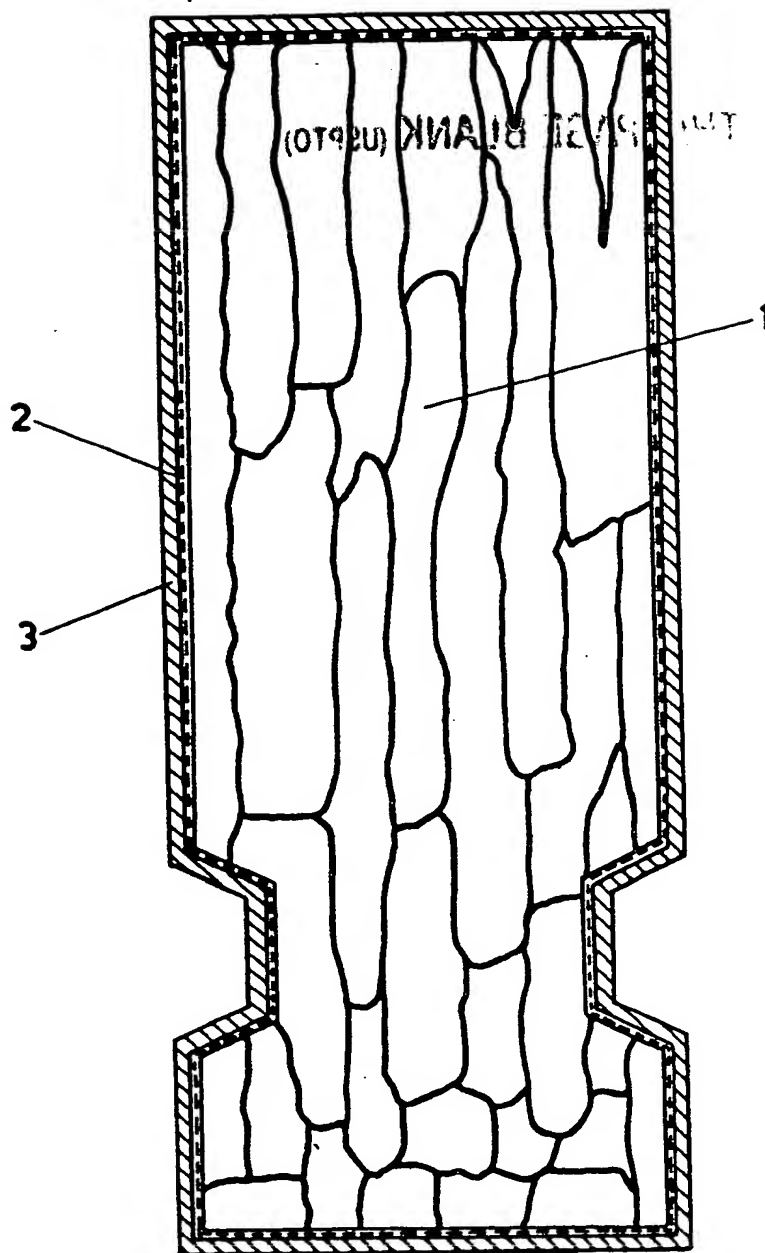
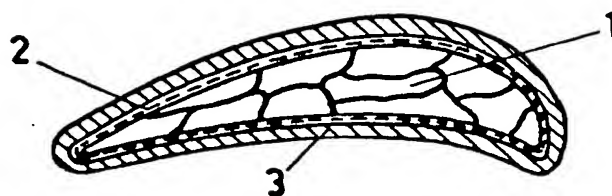


FIG.2



THIS PAGE BLANK (USPTO)